(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報（Ａ）**　(11)特許出願公開番号
特開2001－214279
（P2001－214279A）
(43)公開日　平成13年８月７日(2001.8.7)

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	ＦＩ	ﾃｰﾏｺｰﾄﾞ(参考)
Ｃ２３Ｃ　18/34		Ｃ２３Ｃ　18/34	４Ｋ０２２

審査請求　未請求　請求項の数４　ＯＬ　（全　４　頁）

(21)出願番号　特願2000－24758(P2000－24758)

(22)出願日　平成12年１月28日(2000.1.28)

(71)出願人　000006633
京セラ株式会社
京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町６番地
(72)発明者　松田　均
兵庫県姫路市北新在家３－６－５
(72)発明者　八重　真治
兵庫県姫路市増位新町１－８－３－202
(72)発明者　清水　範征
鹿児島県国分市山下町１番１号　京セラ株式会社鹿児島国分工場内

Ｆターム(参考)　4K022 AA44 BA14 BA31 DA01 DB01 DB05 DB06 DB07

(54)【発明の名称】　無電解ニッケルめっき浴

(57)【要約】
【課題】ニッケルめっき皮膜のニッケル純度が低くなって半田の濡れ性が劣化したり、皮膜に亀裂等が発生したりする。
【解決手段】酢酸ニッケルまたは塩化ニッケルの少なくとも１種を主成分とする金属供給源としてのニッケル塩と、ヒドラジンからなる還元剤と、サッカリンまたはその塩もしくはホルマリンの少なくとも１種を含有してなる無電解ニッケルめっき浴。

【特許請求の範囲】
【請求項１】酢酸ニッケルまたは塩化ニッケルの少なくとも１種を主成分とする金属供給源としてのニッケル塩と、ヒドラジンからなる還元剤と、サッカリンまたはその塩もしくはホルマリンの少なくとも１種を含有する無電解ニッケルめっき浴。
【請求項２】前記サッカリンまたはその塩もしくはホルマリンの合計量が０．０００５モル／リットル乃至０．０５モル／リットルであることを特徴とする請求項１に記載の無電解ニッケルめっき浴。
【請求項３】前記ニッケル塩の濃度が０．１モル／リットル乃至０．３モル／リットルであることを特徴とする請求項１に記載の無電解ニッケルめっき浴。
【請求項４】前記還元剤の濃度が０．５モル／リットル～３モル／リットルであることを特徴とする請求項１に記載の無電解ニッケルめっき浴。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する分野】本発明は高純度のニッケルめっき皮膜を析出形成することができる無電解ニッケルめっき浴に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】被めっき物の表面にニッケルめっき皮膜を被着形成させる手段としては、従来、電解法と無電解法が広く用いられ、特に無電解法は、均一な皮膜厚みを容易に得ることができること、被めっき物を保持する治具等にめっき用電力を供給する手段を講じる必要がないこと等から多用される傾向にある。
【０００３】前記無電解法によるニッケルめっき皮膜の形成は、まず硫酸ニッケル等のニッケル塩と還元剤とを主成分として含有する水溶液に錯化剤、ｐＨ調整剤、安定剤等を添加して成る無電解ニッケルめっき浴を準備し、次に前記無電解ニッケルめっき浴中に被めっき物を浸漬し、被めっき物の表面に還元剤の作用によりニッケル塩（ニッケルイオンに電離）をニッケル（金属）に還元析出させることによって行われる。
【０００４】しかしながら、前記従来の無電解ニッケルめっき浴は還元剤として、次亜リン酸ナトリウム等のリン（Ｐ）系またはジメチルアミンボラン等のホウ素（Ｂ）系の化合物が使用されており、これら化合物からなる還元剤を使用した無電解ニッケルめっき浴は被めっき物の表面にニッケルめっき皮膜を形成する際、ニッケルめっき皮膜中に還元剤の分解生成物であるリンまたはホウ素が共析して数重量％含有されてしまい、その結果、ニッケルめっき皮膜のニッケル純度が低くなって半田の濡れ性が劣化したり、皮膜に亀裂等が発生したりするという欠点があった。
【０００５】そこで上記欠点を解消するために、その分解生成物がニッケルめっき皮膜中に共析するおそれのないヒドラジン（NH_2-NH_2）を還元剤として使用することが提案されている（特開昭６３－１３４６７１号公報参照）。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ヒドラジンを還元剤として用いた無電解ニッケルめっき浴は、ヒドラジンの還元力が強いためにめっき浴自身の安定性が悪いものとなり、その結果、めっき浴に浴分解等が生じて所定の綺麗なニッケルめっき皮膜を形成することができないという欠点が誘発されてしまう。
【０００７】また無電解ニッケルめっき浴の安定性を図るためにニッケル濃度を小さくしておくことが考えられる。
【０００８】しかしながら、無電解ニッケルめっき浴のニッケル濃度を小さくするとめっき速度が１μｍ／時以下と非常に遅くなるとともにニッケルめっき皮膜がニッケルの針状結晶で形成され皮膜表面が非常に粗い面となって金属光沢がなくなり、外観不良や、例えば、ハードディスクの磁性薄膜用として被着させた場合、磁気記憶の読み込みエラー等の不具合を生じてしまう等の更に解決すべき課題が誘発されてしまう。
【０００９】本発明は上記従来の欠点に鑑み案出されたものであり、その目的は、表面が綺麗で滑らかな高純度のニッケルめっき皮膜を高速で形成することができる無電解ニッケルめっき浴を提供することにある。
【００１０】
【課題を解決するための手段】本発明の無電解ニッケルめっき浴は、酢酸ニッケルまたは塩化ニッケルの少なくとも１種を主成分とする金属供給源としてのニッケル塩と、ヒドラジンからなる還元剤と、サッカリンまたはその塩もしくはホルマリンの少なくとも１種を含有することを特徴とするものである。
【００１１】また本発明の無電解ニッケルめっき浴は、前記サッカリンまたはその塩またはホルマリンの合計量が０．０００５モル／リットル乃至０．０５モル／リットルであることを特徴とするものである。
【００１２】更に本発明の無電解ニッケルめっき浴は、前記ニッケル塩の濃度が０．１モル／リットル乃至０．３モル／リットルであることを特徴とするものである。
【００１３】また更に本発明の無電解ニッケルめっき浴は、前記還元剤の濃度が０．５モル／リットル乃至３モル／リットルであることを特徴とするものである。
【００１４】本発明の無電解ニッケルめっき浴によれば、還元剤としてヒドラジンを使用し、ヒドラジンの分解生成物である窒素、水素等がニッケルめっき皮膜中にほとんど共析しないことから、極めて高純度のニッケルめっき皮膜を得ることが可能となる。
【００１５】また本発明の無電解ニッケルめっき浴によれば、めっき浴中にサッカリンまたはその塩もしくはホルマリンの少なくとも１種を添加したことからめっき浴の安定性が良好なものとなり、その結果、めっき浴に浴

分解等が生じることはなく、所定の綺麗なニッケルめっき皮膜を形成することができる。

【００１６】また同時に前記サッカリンまたはその塩もしくはホルマリンの少なくとも１種は光沢剤としても作用することから、ニッケルめっき皮膜は表面が滑らかなものとなり、その結果、外観不良の発生はほとんど無く、またハードディスクの磁性薄膜用として被着させた場合、磁気記憶を正確に読み込むことができる。

【００１７】

【発明の実施の形態】次に本発明の無電解ニッケルめっき浴について詳細に説明する。本発明の無電解ニッケルめっき浴は、金属供給源であるニッケル塩と、還元剤と、サッカリンまたはその塩もしくはホルマリンの少なくとも１種と、必要に応じて錯化剤、ｐＨ緩衝剤とで構成されており、ニッケル塩から電離しためっき浴中のニッケルイオンを、還元剤が分解するとともに金属ニッケルに還元析出させることにより、被めっき物表面にニッケルめっき皮膜が形成される。

【００１８】前記ニッケル塩は、ニッケルめっき皮膜を形成するためのニッケルを供給する金属供給源として作用し、酢酸ニッケル、塩化ニッケルの少なくとも１種を主成分としている。

【００１９】本発明の無電解ニッケルめっき浴では、ニッケル塩として酢酸ニッケルおよび塩化ニッケルの少なくとも１種を主成分とすることが重要であり、酢酸ニッケルおよび塩化ニッケルは、後述するヒドラジンを還元剤として使用しためっき浴中で分解し難く、濃度を０．１モル／リットル以上と高濃度にしてめっき速度を速いものとなすことができるとともに析出形成されるニッケルめっき皮膜の結晶を表面が綺麗で滑らかな球状乃至顆粒状の結晶となすことができる。

【００２０】前記ニッケル塩は、その濃度が０．１モル／リットル未満となるとめっき速度が遅く生産性が低下してしまい、また０．３モル／リットルを超えるとめっき浴の不安性が悪くなり、浴の分解、浴寿命の低下等の不具合を生じる危険性がある。従って、前記ニッケル塩は、その濃度を０．１モル／リットル乃至０．３モル／リットルの範囲としておくことが好ましい。

【００２１】なお、前記ニッケル塩はその全量を酢酸ニッケルとしておくとめっき浴の安定性がより一層良好なものとなる。従って、前記ニッケル塩はその全量を酢酸ニッケルとしておくことが好ましい。

【００２２】また前記無電解ニッケルめっき浴には還元剤が添加含有されており、該還元剤は、ニッケル塩から得られるニッケルイオンをニッケル（金属）に還元し、被めっき物の表面にニッケルめっき皮膜を析出形成させる作用をなし、ヒドラジン（ＮＨ２－ＮＨ２）が用いられる。

【００２３】前記ヒドラジンから成る還元剤は、分子中にリン、ホウ素等のニッケルめっき皮膜に共析し易い成分を含有しておらず、また分解生成物である窒素、水素等は容易に気化またはめっき浴中に溶解することからニッケルめっき皮膜を極めて高純度（９９．９重量％以上）のニッケルで形成することが可能となる。

【００２４】前記還元剤は、その濃度が０．５モル／リットル未満であるとめっき速度が遅くなるため生産性が低下してしまい、また３モル／リットルを超えるとめっき浴の不安性が悪くなり、浴の分解、浴寿命の低下等の不具合を生じる危険性がある。従って、前記還元剤は、その濃度を０．５モル／リットル乃至３モル／リットルの範囲としておくことが好ましい。

【００２５】更に、前記無電解ニッケルめっき浴にはサッカリンまたはその塩もしくはホルマリンの少なくとも１種が添加含有されており、該サッカリンまたはその塩もしくはホルマリンは、ヒドラジンによるニッケルの還元析出反応を制御し、めっき浴の安定化剤として作用する。

【００２６】前記無電解ニッケルめっき浴はその内部にサッカリンまたはその塩もしくはホルマリン添加含有されていることからニッケルの析出反応が抑制されてめっき浴中のニッケル塩濃度を０．１モル／リットル以上と高くしても浴分解等の不具合を生じることはなく、その結果、めっき浴のニッケル塩濃度を高くしてめっき速度を２μｍ／時乃至１２μｍ／時の速いものとなすことが可能となる。これは、サッカリンまたはその塩もしくはホルマリンがめっき浴中のニッケル（イオン）に対する吸着力が比較的低く、ヒドラジンによるニッケルの還元析出を妨ぐ作用が弱いことに起因すると推測される。

【００２７】更に、前記サッカリンまたはその塩もしくはホルマリンは光沢剤としても作用し、被めっき物の表面にニッケルめっき皮膜を形成する際、析出形成されたニッケル粒子の表面に吸着してニッケルの析出を阻止し、この結晶が縦の一方向に著しく粒成長して針状となることを防いでニッケルめっき皮膜の表面の凹凸を防ぎニッケルめっき皮膜の表面を綺麗で滑らかな金属光沢を有するものとなすことができる。

【００２８】なお、前記サッカリンまたはその塩もしくはホルマリンは、その濃度が０．０００５モル／リットル未満であるとめっき浴の安定性が悪くなる傾向にあり、また０．０５モル／リットルを超えるとめっき浴が過度に安定なものとなってニッケルの還元析出が抑制され、めっき速度が低下してしまう傾向がある。従って、前記サッカリンまたはその塩もしくはホルマリンは、その濃度を０．０００５モル／リットル乃至０．０５モル／リットルの範囲としておくことが好ましい。

【００２９】また、前記サッカリンの塩としては、サッカリンナトリウムが、アルカリ性溶液に対する溶解性が良好であることから好適に用いられる。

【００３０】更に前記無電解ニッケルめっき浴は必要に応じて錯化剤を含有させておいてもよい。錯化剤は、め

っき浴中でニッケル（イオン）と錯体を形成し、安定化させてニッケルの急激な還元析出を抑制する作用をなし、クエン酸、乳酸、エチレンジアミン四酢酸等の有機酸またはその塩、あるいはグリシン等のニッケルとキレートを形成するものが好適に用いられる。

【００３１】前記錯化剤は、ニッケル１モルに対して０．０１モル未満ではニッケルを十分に錯体化することができず、めっき浴が不安定となるおそれがあり、また０．２モルを超えるとめっき浴が過度に安定してめっき速度が低下する傾向がある。従って、前記錯化剤はニッケル１モルに対して０．０１モル～０．２モルの割合で添加しておくことが好ましく、０．０５モルとしておくことが特に好ましい。

【００３２】前記無電解ニッケルめっき浴は更に必要に応じてｐＨ緩衝剤を含有させておいてもよい。ｐＨ緩衝剤は、めっき浴の浴性をサッカリンによるニッケルの還元反応に適したｐＨ範囲に維持する作用をなし、ホウ酸が好適に用いられる。この場合、無電解ニッケルめっき浴は、その浴性がｐＨ１０よりも酸性側となるとめっき速度が遅くなる傾向があり、ｐＨ１２よりもアルカリ性側になるとめっき浴が不安定となる傾向がある。従って、前記無電解ニッケルめっき浴は、その浴性をｐＨ１０～ｐＨ１２の範囲としておくことが好ましい。

【００３３】更に、前記無電解ニッケルめっき浴は、被めっき物の表面にニッケルめっき皮膜を形成する際、その浴温が６０℃未満となるとニッケルめっき皮膜の被めっき物に対する密着性、つき回り性が低下する傾向があり、９０℃を超えるとめっき浴の安定性が低下するとともにニッケルめっき皮膜にピット等の不具合が生じ易くなる傾向がある。従って、前記無電解ニッケルめっき浴は、被めっき物の表面にニッケルめっき皮膜を形成する際、温度を６０℃～９０℃の範囲としておくことが好ましい。

【００３４】かくして本発明の無電解ニッケルめっき浴によれば、浴中に被めっき物を浸漬すれば酢酸ニッケルや塩化ニッケル等のニッケル塩より電離したニッケルイオンがヒドラジンからなる還元剤で分解されるとともに金属ニッケルを還元析出させ、この金属ニッケルを被めっき物表面に被着させることによって被めっき物表面にニッケルめっき皮膜が形成される。

【００３５】なお、本発明の無電解ニッケルめっき浴は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々の変更は可能であり、例えば、無電解ニッケルめっき浴中に更に界面活性剤等を添加含有させておけば、被めっき物の表面にニッケルめっき皮膜を形成する際、めっき中に発生するガスが被めっき物表面に付着するのが有効に防止され、その結果、ニッケルめっき皮膜を被めっき物表面に綺麗に、かつ接合強度を大として形成することができる。

【００３６】

【発明の効果】本発明の無電解ニッケルめっき浴によれば、還元剤としてヒドラジンを使用し、ヒドラジンの分解生成物である窒素、水素等がニッケルめっき皮膜中にほとんど共析しないことから、極めて高純度のニッケルめっき皮膜を得ることが可能となる。

【００３７】また本発明の無電解ニッケルめっき浴によれば、めっき浴中にサッカリンまたはその塩もしくはホルマリンの少なくとも１種を添加したことからめっき浴の安定性が良好なものとなり、その結果、めっき浴に浴分解等が生じることはなく、所定の綺麗なニッケルめっき皮膜を形成することができる。

【００３８】また同時に前記サッカリンまたはその塩もしくはホルマリンの少なくとも１種は光沢剤としても作用することから、ニッケルめっき皮膜は表面が滑らかなものとなり、その結果、外観不良の発生はほとんど無く、またハードディスクの磁性薄膜用として被着させた場合、磁気記憶を正確に読み込むことができる。